Ein Beitrag zur Kenntnis neuer Condensationsprodukte aus mehrwertigen Phenolen und alkylsubstituierten Acetessigestern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Otto Hollerith

aus Zweibrücken

ACAD. LUDO RAT. BIBL.

TÜBINGEN

Buchdruckerei von G. Schnürlen

1902.

Von der Fakultät angenommen am 11. Juli 1902.

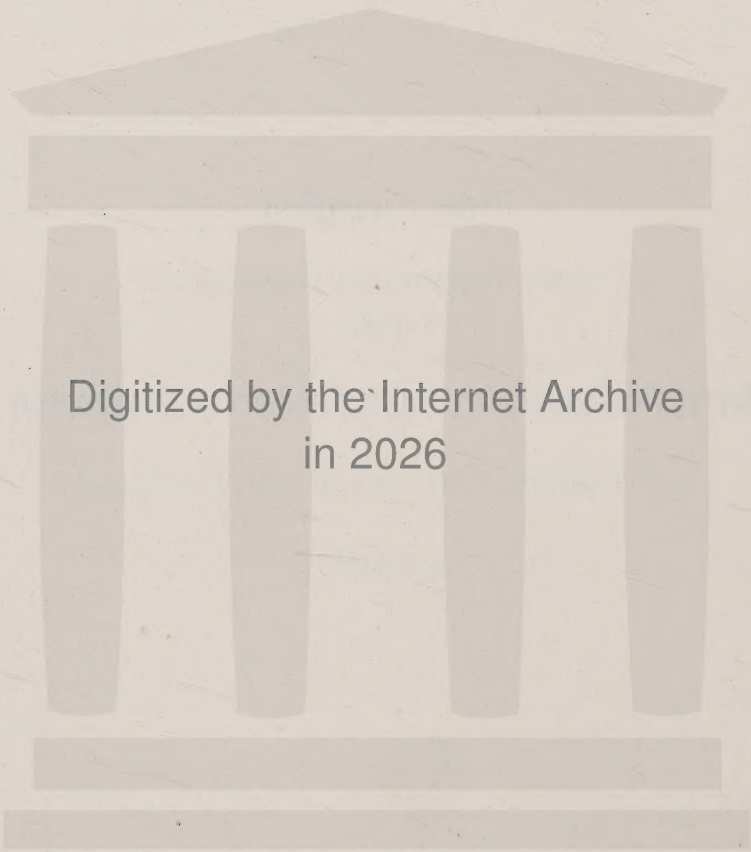
Dem Andenken

meines hochverehrten verstorbenen
Lehrers

Herrn Professor Dr. Hans Freiherr v. Pechmann

in herzlichster Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0111

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. Hans Freiherr v. Pechmann begonnen und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Carl Bülow zu Ende geführt.

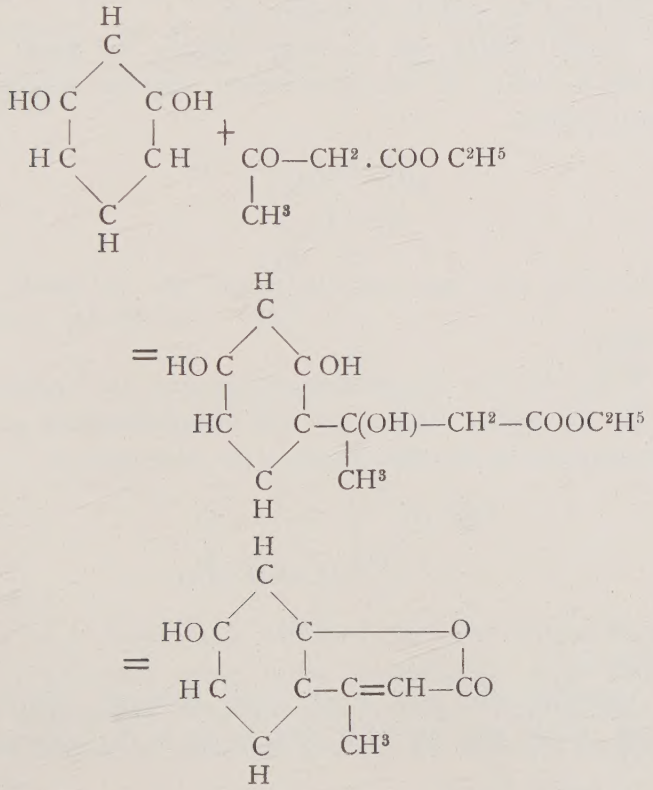
Herrn Professor Dr. Hans Freiherr v. Pechmann werde ich Zeit meines Lebens zum grössten Danke verpflichtet bleiben für das ausserordentliche Wohlwollen und Interesse, das er mir bei meinen Arbeiten und Studien während meines Aufenthaltes an der hiesigen Universität entgegenbrachte.

Herrn Professor Dr. Carl Bülow, der sich nach Herrn Professor v. Pechmanns Tode meiner in der liebenswürdigsten und wohlwollendsten Weise annahm, spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Einleitung.

Bereits im Jahre 1883 haben H. v. Pechmann und C. Duisberg[1]) eingehend die cumarinartigen Verbindungen studiert, die durch Vereinigung von Acetessigestern und Phenolen in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels entstehen.

Die Bildung dieser Verbindungen erklärten sie nach folgendem Schema:



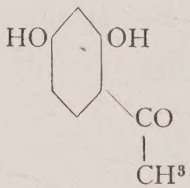
1) Berichte 16, 2119.

Diese Verbindung ist als Lakton einer β-methylierten Dioxyzimmtsäure, bezw. als ein in der Seitenkette methyliertes Umbelliferon aufzufassen.

Ganz ähnlich verläuft die Condensation von mehrwertigen Phenolen mit alkylsubstituierten Acetessigestern. Unter Anwendung von Resorcin entstehen Verbindungen, die als Laktone von α- und β-substituierten Dioxyzimmtsäuren oder in der Seitenkette zweifach substituierte Umbelliferone anzusprechen sind.

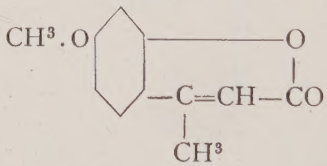
Einen genauen Einblick in die Natur dieser ganzen Körperklasse gewannen H. v. Pechmann und Duisberg[1]) durch das Studium des β-Methylumbelliferons.

Durch Erhitzen mit Kalilauge entsteht aus dieser Verbindung Resorcin; in der Kalischmelze dagegen gelingt es, Resacetophenon



zu erhalten.

Belege für den cumarinartigen Charakter der Verbindung und für die relative Stellung der Kohlenstoffseitenkette zu den Phenolhydroxylen hat das Studium des Methyläthers



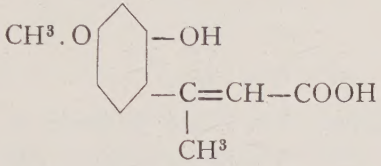
geliefert.[2])

Derselbe geht beim Kochen mit Kalilauge schnell in Lösung. Kocht man nur kurze Zeit, so ist in der Lösung das

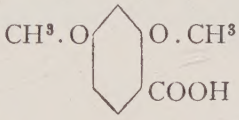
1) Berichte 16,2119.
2) Berichte 16,2119.

Salz einer nicht isolierbaren Oxysäure, der Cumarinsäure entsprechend, enthalten, denn auf Zusatz von Säuren fällt die Gesamtmenge des Methyläthers unverändert wieder aus.

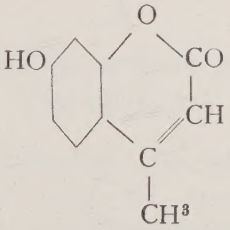
Nach mehrstündigem Kochen jedoch entsteht die der Cumarsäure entsprechende β-Methylumbellmethyläthersäure



Führt man in dieser Verbindung auch in das zweite Phenolhydroxyl eine Methylgruppe ein, so gelangt man zu einer Säure, die durch Oxydation in Dimethyl-β-resorcylsäure übergeht



Damit war der Beweis geliefert, dass dem β-Methylumbelliferon die Formel

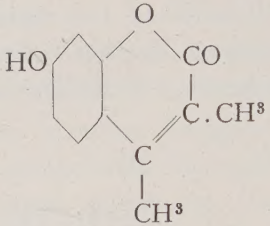


zukommt.

Durch Anwendung verschiedener mehrwertiger Phenole und verschiedener substituierter Acetessigester kann man zu einer grossen Zahl derartiger cumarinartiger Verbindungen gelangen und es ist auch eine ganze Reihe derselben hergestellt worden.

Mit Resorcin wurde von den alkylsubstituierten Acet-

essigestern nur der Methylacetessigester condensiert.[1]) Es entsteht dabei das α-β-Dimethylumbelliferon.



Auf Veranlassung von Herrn Professor v. Pechmann condensierte ich eine Anzahl homologer alkylsubstituierter Acetessigester mit Resorcin, um so eine Reihe homologer Umbelliferone zu erhalten.

Zum Vergleiche stellte ich auf Veranlassung von Herrn Professor Bülow noch einige Condensationsprodukte von Phloroglucin und Pyrogallol mit mehreren der alkylsubstituierten Acetessigester her.

Theoretischer Teil.

A.

Condensation von Resorcin mit alkylsubstituierten Acetessigestern.

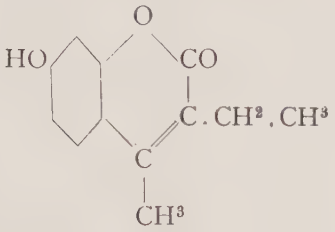
Dargestellt wurden die Condensationsprodukte von Resorcin mit Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylacetessigester. Als wasserentziehendes Mittel diente teils concentrierte Schwefelsäure, teils gasförmige Salzsäure. Es stellte sich bei den Versuchen heraus, dass gasförmige Salzsäure geeigneter ist als concentrierte Schwefelsäure; die Ausbeuten sind wesentlich bessere und die Reaktionsprodukte gleich bedeutend reiner.

1) Bericht 16, 2127.

1.

Aus Resorcin und Äthylacetessigester wurde erhalten das

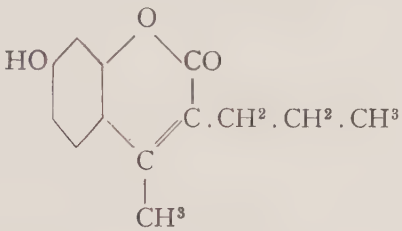
α-Äthyl-β-methylumbelliferon



2.

Aus Resorcin und Propylacetessigester das

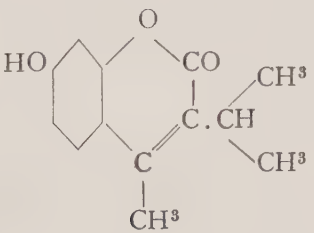
α-Propyl-β-methylumbelliferon



3.

Aus Resorcin und Isopropylacetessigester das

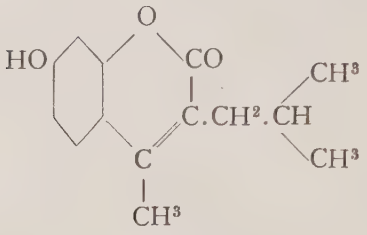
α-Isopropyl-β-methylumbelliferon



4.

Resorcin und Isobutylacetessigester liefern

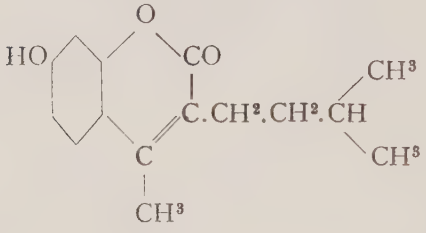
α-Isobutyl-β-methylumbelliferon



5.

Resorcin und Isoamylacetessigester geben

α-Isoamyl-β-methylumbelliferon

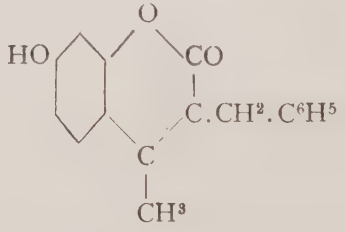


6.

Ausser diesen alkylsubstituierten Acetessigestern wurde mit Resorcin noch Benzylacetessigester condensiert und so das

α-Benzyl-β-methylumbelliferon

erhalten:



Die Schmelzpunkte der α-β-alkylsubstituierten Umbelliferone sinken bei gleichbleibendem β-Alkyl und bei Zunahme

des α-Substituenten um CH^2. Ebenso ist es bei den α-Isoalkyl-substituierten-β-methylumbelliferonen.

Die folgende Tabelle giebt eine Übersicht über die Schmelzpunkte:

Umbelliferon-β-methyl-	Schmelzpunkte
α-Methyl-	256°
α-Äthyl-	201°
α-Propyl-	176°
α-Isopropyl-	230°
α-Isobutyl-	153°
α-Isoamyl-	139°
α-Benzyl-	228°

Die Condensationen verliefen in allen Fällen ganz glatt und ergaben schön krystallisierende Produkte, deren Lösungen in verdünnten Alkalien und in viel concentrierter Schwefelsäure deutlich blaue Fluorescens zeigen, in letzterem Lösungsmittel mit einem Stich ins rötliche.

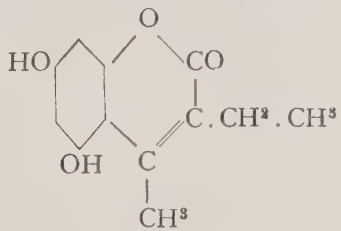
Ebenso glatt liessen sich herstellen die Condensationsprodukte von Phloroglucin mit alkylsubstituierten Acetessigestern.

B.

Mit **Phloroglucin** wurden condensiert **Äthyl-**, **Propyl-** und **Isobutylacetessigester.** Die Condensationsprodukte sind:

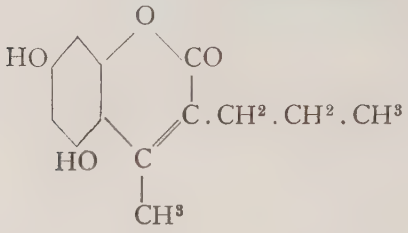
1.

α-Äthyl-β-methyl-6oxy-umbelliferon



2.

α-Propyl-β-methyl-6oxy-umbelliferon



3.

α-Isobutyl-β-methyl-6oxy-umbelliferon

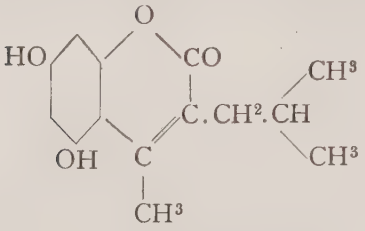


Tabelle:

	Schmelzpunkte
α-Äthyl-	211°
α-Propyl-	231°
α-Isobutyl-	206°

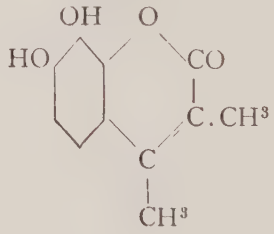
C.

Pyrogallol mit **Methyl-** und **Propylacetessigester** condensiert lieferte:

1.

α-β-Dimethyl-3oxy-umbelliferon

oder **α-β-Dimethyldaphnetin**



2.

α-Propyl-β-methyl-3oxy-umbelliferon

oder **α-Propyl-β-methyldaphnetin.**

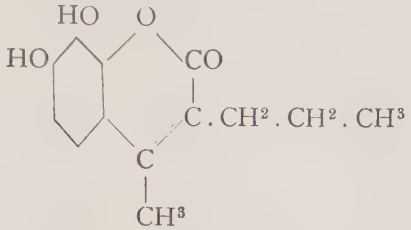


Tabelle:

	Schmelzpunkte:
α-Methyl-	267°
α-Propyl-	185°

Wieder dieselbe Erscheinung des Sinkens der Schmelzpunkte bei Verlängerung der α-Kette.

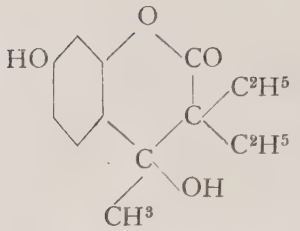
D.

Endlich bemühte ich mich **Diäthylacetessigester** mit **Resorcin** zu condensieren. Versuche disubstituierte Acetessigester mit Phenolen zu verbinden, sind schon früher von v. Pechmann und Duisberg[1]) gemacht worden, jedoch ohne Erfolg.

E. Hanke[2]) gelang es, Dimethylacetessigester mit Resorcin zu condensieren, doch konnte er die Konstitution dieses Condensationsproduktes nicht mit Sicherheit ermitteln.

Bei der Condensation von Diäthylacetessigester mit Resorcin liess sich die Bildung eines Cumarins nicht erwarten, eher die eines Hydrocumarinderivates

1) Berichte 16, 2119.
2) Dissertation, Tübingen 1900.



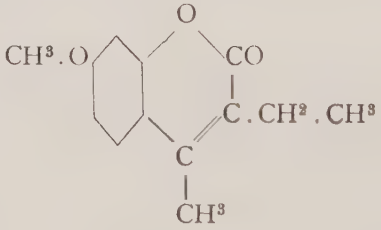
Das einzige, was ich aus dem schmierigen Reaktionsprodukte isolieren konnte, waren einige wenige Krystalle, die ihrem Schmelzpunkte nach α-Äthyl-β-methylumbelliferon gewesen sind.

Die Annahme, dass bei der Combination eine Äthylgruppe des Diäthylesters abgespalten worden sei, scheint mir wenig Berechtigung zu haben. Eine näher liegende Erklärung für die Entstehung des α-Äthyl-β-methylumbelliferons dürfte wohl die sein, dass der von Kahlbaum bezogene Diäthylacetessigester nicht ganz rein war, sondern Spuren von Monoäthylacetessigester enthielt.

E.

Die Öffnung des Laktonringes

wurde beim α-Äthyl-β-methylumbelliferon auf verschiedene Weise versucht, durch Schmelzen mit Kali, durch Kochen mit 50prozentiger Kalilauge und endlich durch Kochen des Methyläthers



mit Kalilauge.

In allen drei Fällen war ein in Natriumkarbonat lösliches Produkt entstanden, das jedoch nicht in krystallinischer

oder überhaupt zur Analyse geeigneter Form erhalten werden konnte.

Ebenfalls mit α-Äthyl-β-methylumbelliferon wurde die

F.

Oxydation mit Kaliumpermanganat

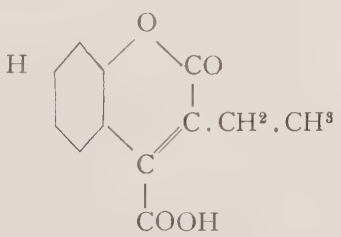
versucht.

Es war ein in Natriumkarbonat lösliches Produkt entstanden, dessen Reinigung mit den gewöhnlichen Mitteln nicht erreicht werden konnte.

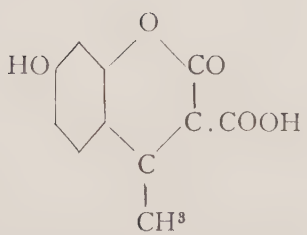
Ich versuchte daher das Ammoniumsalz und aus diesem das Silbersalz herzustellen in der Hoffnung, auf diesem Umwege das Oxydationsprodukt rein erhalten zu können, leider jedoch ohne Erfolg.

Den Verlauf der Oxydation könnte man nach verschiedener Richtung erwarten; durch Oxydation der Methyl- oder Äthylgruppe könnten Monocarbonsäuren, durch Oxydation von beiden Gruppen eine Dicarbonsäure entstehen:

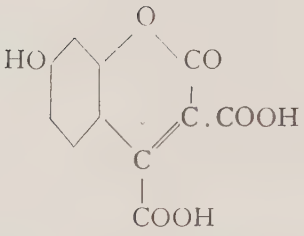
I.



II.

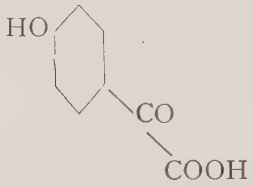


III.



Schliesslich wäre auch die Bildung einer p-Oxyphenylglyoxylsäure denkbar:

IV.



Die Analyse des Silbersalzes ergab keine sicheren Anhaltspunkte für die Berechtigung einer der vier Möglichkeiten.

Da auf diesen Wegen die Konstitution der neuen Umbelliferone nicht ermittelt werden konnte, stellte ich von denselben

G.

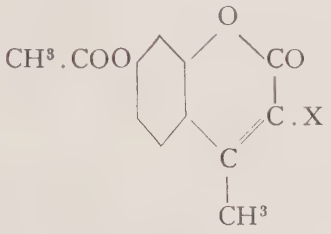
Die **Acetylderivate**

her, um durch sie eine weitere Kontrolle der Zusammensetzung der neuen Condensationsprodukte zu ermöglichen.

Die Acetylverbindungen lassen sich leicht gewinnen, indem man das betreffende Umbelliferon etwa 10 Minuten lang mit Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat erhitzt. Das Reaktionsprodukt lässt sich durch Eingiessen in Wasser ausfällen und aus Eisessig umkrystallisieren.

Dargestellt wurden die Acetate der sämtlichen von mir hergestellten Umbelliferone mit Ausnahme des α-Benzyl-β-methylumbelliferons und des α-Isopropyl-β-methylumbelliferons, von denen nicht mehr genügend Material vorhanden war.

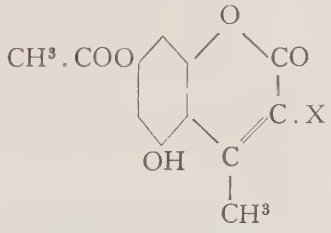
Aus den Condensationsprodukten des Resorcins mit substituierten Acetessigestern entstehen beim Acetylieren Verbindungen vom Typus



wo an Stelle von X der Reihe nach die verschiedenen Alkyle stehen.

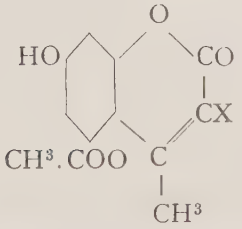
Die Condensationsprodukte von Phloroglucin mit substituierten Acetessigestern können beim Acetylieren theoretisch Mono- und Diacetate liefern, entsprechend den Formeln:

1.



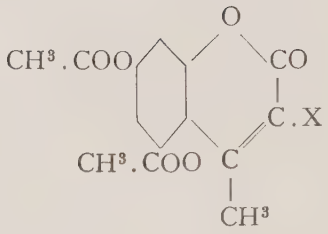
α-X-β-**methyl-4acet-6-oxyumbelliferon.**

2.



α-X-β-**methyl-6-acetumbelliferon.**

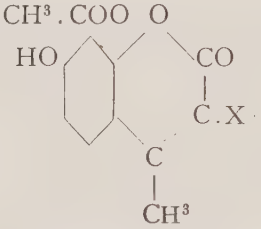
3.



α-X-β-**methyl- 4,- 6,-acetumbelliferon.**

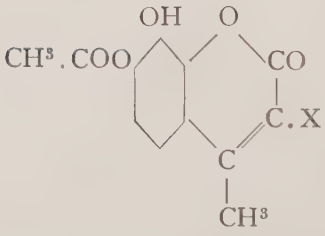
Die Condensationsprodukte des Pyrogallols mit substituierten Acetessigestern lassen ebenfalls die Bildung von zwei Mono- und einem Diacetat erwarten:

1.



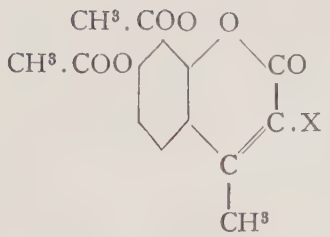
α-X-β-**methyl-3-acetdaphnetin.**

2.



α-X-β-**methyl-4-acetdaphnetin.**

3.



α-X-β-methyl-diacetdaphnetin.

Sowohl von den Condensationsprodukten des Phloroglucins als des Pyrogallols entstehen wie die Analyse ergab beim Acetylieren nach der von mir angewandten Methode die Diacetate.

Die Acetylderivate sind ihrer Natur entsprechend in Alkalien unlöslich, während Monoacetate sich lösen würden.

Zur weiteren Kontrolle wurden von einigen der Diacetate die Molekulargewichte mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt.

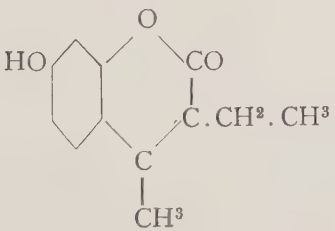
Experimenteller Teil.

A.

Condensationsprodukte von Resorcin mit substituierten Acetessigestern.

1.

α-Äthyl-β-methylumbelliferon



Die Lösung von 8,8 gr Resorcin in 12,5 gr Äthylacetessigester wurde allmählich unter Abkühlung in der Kältemischung in 48 ccm concentrierte Schwefelsäure eingetragen. Nach 16stündigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt durch Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Eiswasser als feines, gelbes Pulver abgeschieden. Letzteres wurde in kalter, verdünnter Natronlauge gelöst, durch eine Vorfällung von Verunreinigungen getrennt, indem kurze Zeit Kohlensäure eingeleitet wurde, und durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in derben, weissen Krystallen, die bei 201° schmelzen.

Die ungünstige Ausbeute von 8 gr gab Veranlassung, die Condensation mit gasförmiger Salzsäure in grösserem Massstabe zu wiederholen. Der Erfolg war ein guter; denn einerseits war die Ausbeute erheblich besser — aus 54,2 gr Ester und 78 gr Resorcin wurden 67 gr Umbelliferon erhalten —, andererseits erwies sich die Reinigung des Rohproduktes durch die oben erwähnte Vorfällung als überflüssig, da dasselbe nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein erhalten wurde.

Die Condensation erfolgte durch Sättigen der Lösung von Resorcin und Ester in Eisessig mit Salzsäure unter Kühlung. Nach 48stündigem Stehen war der grösste Teil des Reaktionsproduktes in schönen, gelben Krystallen ausgeschieden; der Rest wurde durch Eingiessen der Mutterlauge in Eiswasser gewonnen.

Analyse:

Substanz: 0,2111 gr

CO^2: 0,5471 gr

H^2O: 0,1127 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 70,59%	70,68%
H . 5,88%	5,93%

In kohlensauren Alkalien ist der Körper wenig löslich, leicht in kaustischen.

In starker Verdünnung zeigt die alkalische Lösung blaue Fluorescens, ebenso die Lösung in viel concentrierter Schwefelsäure, diese mit einem Stich in's rötliche.

Eisenchlorid und Bleiacetat geben keine Reaktion.

Über die Eigenschaften des α-Äthyl-β-methylumbelliferons ist noch zu bemerken:

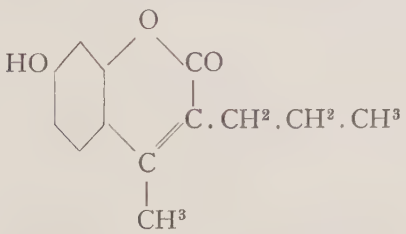
In Benzol und Ligroin ist es unlöslich, schwer löslich in warmem Äther. Kaltes Aceton und Chloroform lösen nur wenig von der Substanz; beim Erwärmen mit dem ersteren Lösungsmittel geht es sehr leicht, mit dem zweiten etwas schwerer in Lösung.

Am leichtesten löst es sich in warmem Methyl- und Äthylalkohol und in heissem Eisessig.

Die folgenden Condensationen wurden anfangs mit concentrierter Schwefelsäure, später ausschliesslich mit gasförmiger Salzsäure in analoger Weise ausgeführt und die Rohprodukte durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Auf eine Beschreibung der einzelnen Condensationen kann daher verzichtet werden.

2.

α-Propyl-β-methylumbelliferon



Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 176°.

Analyse:

Substanz: I. 0,1673 gr
II. 0,2664 gr

CO^2: I. 0,4365 gr
II. 0,6994 gr

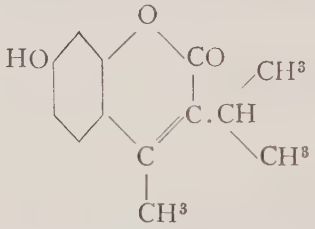
H^2O: I. 0,0968 gr
II. 0,1516 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 71,55%	I. 71,16%
	II. 71,57%
H . 6,42%	I. 6,43%
	II. 6,47%

Es zeigt gegen die erwähnten Reagentien dasselbe Verhalten wie α-Äthyl-β-methylumbelliferon, löst sich jedoch auch in kaltem Aceton.

3.

α-Isopropyl-β-methylumbelliferon



Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen Nädelchen. Schmelzpunkt 230°.

Analyse:

Substanz: 0,2053 gr

CO^2: 0,5391 gr

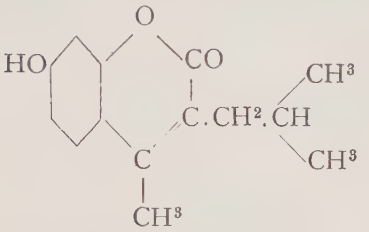
H^2O: 0,1197 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 71,55%	71,62%
H . 6,42%	6,47%

Verhalten analog den vorigen Körpern.

4.

α-Isobutyl-β-methylumbelliferon



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen glänzenden Blättchen, die bei 153° schmelzen.

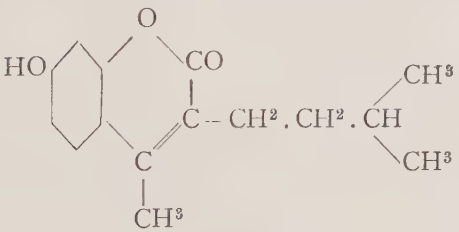
Analyse:

Substanz: 0,1987 gr
CO^2: 0,5276 gr
H^2O: 0,1232 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 72,41%	72,42%
H . 6,89%	6,88%

5.

α-Isoamyl-β-methylumbelliferon



wird aus verdünntem Alkohol erhalten in weissen Kryställchen.

Schmelzpunkt 139°.

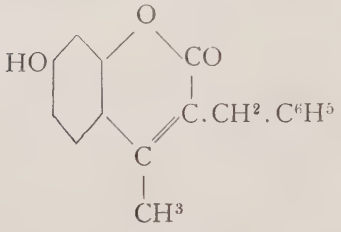
Analyse:

Substanz: 0,2229 gr
CO^2: 0,5983 gr
H^2O: 0,1481 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 73,17%	73,21%
H . 7,31%	7,38%

6.

α-Benzyl-β-methylumbelliferon



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen Kryställchen. Schmelzpunkt 228°.

Analyse:

Substanz: I. 0,1769 gr
II. 0,2099 gr

CO^2: I. 0,4979 gr
II. 0,5905 gr

H^2O: I. 0,1180 gr
II. 0,1005 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 76,69%	I. 76,75%
	II. 76,71%
H . 5,26%	I. 7,41%
	II. 5,32%

Im Allgemeinen verhalten sich diese sämtlichen Umbelliferone den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber wie das α-Äthyl-β-methylumbelliferon.

Wie das α-Propyl-β-methylumbelliferon lösen sich auch die folgenden in kaltem Aceton, das α-Isoamyl-β-methylumbelliferon auch in kaltem Chloroform.

In Alkalien lösen sie sich mit gelber Farbe; diese Lösungen zeigen in starker Verdünnung blaue Fluorescens, ebenso die Lösungen in viel concentrierter Schwefelsäure, diese mit einem Stich in's rötliche.

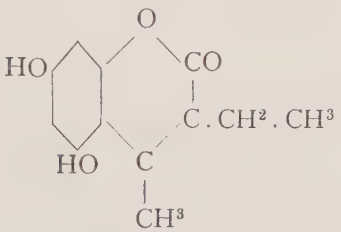
Die für Resorcin charakteristischen Reaktionen geben sie nicht.

B.

Condensationsprodukte von Phloroglucin mit substituierten Acetessigestern.

1.

α-Äthyl-β-methyl-6-oxyumbelliferon



Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in gelblichen Nadeln.

Schmelzpunkt 211°.

Analyse:

Substanz: 0,2781 gr

CO^2: 0,6670 gr

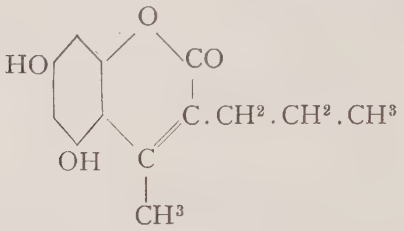
H^2O: 0,1372 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 65,46%	65,41%
H . 5,45%	5,47%

Mit Eisenchlorid giebt der Körper keine Reaktion.

2.

α-Propyl-β-methyl-6-oxyumbelliferon



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in rötlichen Blättchen.

Schmelzpunkt 231°.

Analyse:

Substanz: 0,2618 gr

CO^2: 0,6404 gr

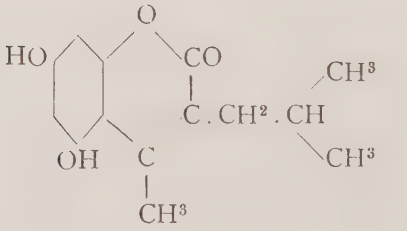
H^2O: 0,1412 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 66,67%	66,71%
H . 5,98%	5,99%

Mit Eisenchlorid keine Reaktion.

3.

α-Isobutyl-β-methyl-6-oxyumbelliferon



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gefärbten Blättchen.

Schmelzpunkt 206°.

Analyse:

Substanz: 0,1862 gr

CO^2: 0,4627 gr

H^2O: 0,1087 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 67,74%	67,77%
H . 6,45%	6,48%

Mit Eisenchlorid keine Reaktion.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnliche wie bei den Condensationsprodukten aus Resorcin und Acetessigestern.

In Ligroin und Benzol sind die drei Körper unlöslich, schwer löslich in warmem Chloroform.

Von Äther werden sie leichter gelöst als die Condensationsprodukte aus Resorcin und Acetessigestern.

Sehr leicht lösen sie sich in kaltem Aceton, in warmem Alkohol und heissem Eisessig.

In alkalischer und schwefelsaurer Lösung fluorescieren sie nicht.

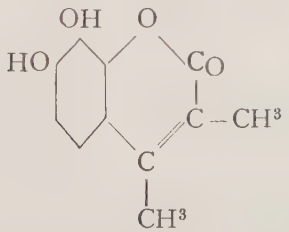
C.

Condensationsprodukte von Pyrogallol mit substituierten Acetessigestern.

1.

α-β-Dimethyl-3oxyumbelliferon

oder **α-β-Dimethyldaphnetin**



krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, etwas gefärbten Kryställchen.

Schmelzpunkt 267°.

Analyse:

Substanz: 0,2090 gr

CO^2: 0,4905 gr

H^2O: 0,0924 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 64,08%	64,01%
H . 4,85%	4,91%

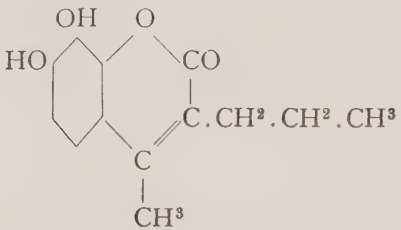
Dieses Condensationsprodukt reduciert ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels.

Mit Eisenvitriol entsteht blauschwarze Fällung.

2.

α-Propyl-β-methyl-3-oxyumbelliferon

oder **α-Propyl-β-methyldaphnetin**



wird aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gefärbten Nädelchen erhalten.

Schmelzpunkt 185°.

Analyse:

Substanz: 0,1849 gr

CO^2: 0,4524 gr

H^2O: 0,1007 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 66,67%	66,73%
H . 5,98%	6,05%

Verhält sich gegen ammoniakalische Silberlösung und Eisenvitriollösung wie das α-β-Dimethyldaphnetin.

In Ligroin und Benzol sind diese beiden Daphnetine unlöslich, in warmem Äther nur wenig löslich.

Das α-β-Dimethyldaphnetin ist in Chloroform und Aceton schwerer löslich als das α-Propyl-β-methyldaphnetin. In Alkohol und Eisessig lösen sie sich leicht beim Erwärmen.

D.

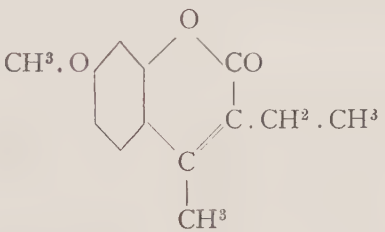
Condensation von Diäthylacetessigester mit Resorcin.

Die Lösung des Resorcins im Ester wurde mit wenig concentrierter Schwefelsäure mehrere Wochen stehen gelassen. Aus dem schmierigen Reaktionsprodukte, dessen Reinigung nicht gelang, konnten schöne Krystalle in geringer Menge isoliert werden. Der Schmelzpunkt war 201°, woraus der Schluss gezogen werden dürfte, dass α-Äthyl-β-methylumbelliferon entstanden war.

Zur Analyse reichte die gewonnene Substanzmenge nicht aus.

E.

α-Äthyl-β-methylumbelliferonmethyläther.



10 gr α-Äthyl-β-methylumbelliferon wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit einem kleinen Überschuss von Dimethylsulfat kräftig geschüttelt; das Dimethylsulfat wurde in kleinen Portionen zugegeben, während die Flüssigkeit öfters auf alkalische Reaktion geprüft ward. Das Methylierungsprodukt war nach dem Auswaschen bereits schneeweiss. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert der Körper in weissen glänzenden Blättchen, die bei 97° schmelzen.

Analyse:

Substanz: 0,2114 gr
CO^2: 0,5549 gr
H^2O: 0,1229 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 71,56 %	71,59 %
H . 6,42 %	6,46 %

F.

Oxydation des α-Äthyl-β-methylumbelliferons mit Kaliumpermanganat.

10 gr des Umbelliferons in alkalischer Lösung wurden mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in 5 %iger Lösung unter tropfenweisem Zusatz und ständigem Umrühren oxydiert. Die vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltrierte alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag mit Natriumcarbonat ausgezogen und wieder mit Salzsäure ausgefällt. Da die Reinigung des Oxydationsproduktes nicht mit den gewöhnlichen Mitteln gelang, wurde das Ammoniumsalz und daraus das Silbersalz hergestellt.

Dasselbe war ein braunschwarzes Pulver von wenig Vertrauen erweckendem Aussehen, wurde jedoch trotzdem zu zwei Bestimmungen benutzt, deren Zahlen so weit von einander abwichen, dass der Schluss auf eine nicht einheitliche Zusammensetzung des Pulvers nahe lag.

Silberbestimmung.

I.

0,1110 gr Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0388 gr Silber = 34,96 %.

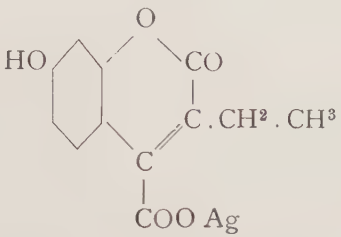
II.

0,2325 gr Substanz ergaben 0,0735 gr Silber = 31,63 %.

Berechnung

auf die eventuell möglichen Formeln des Oxydationsproduktes bezw. des Silbersalzes:

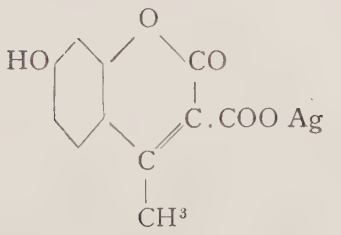
a.



Berechnet: Gefunden:

Ag 30,77 % I. 34,96 %. II. 31,63 %.

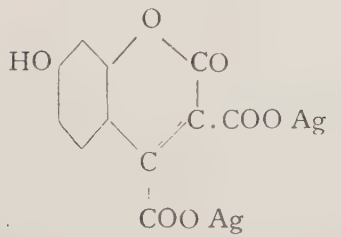
b.



Berechnet: Gefunden:

Ag 32,05 % I. 34,96 %. II. 31,63 %.

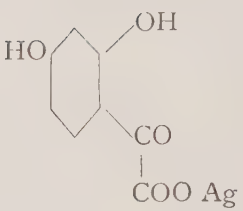
c.



Berechnet: Gefunden:

Ag 46,54 % I. 34,96 %. II. 31,63 %.

d.



Berechnet:	Gefunden:
Ag 36,12 %	I. 34,96 %. II. 31,63 %

Mit auch nur annähernder Sicherheit kann aus diesen Resultaten kein Schluss für die Berechtigung der einen oder anderen Formel gezogen werden. So viel steht jedoch fest, dass die Entstehung einer Dicarbonsäure (Formel c) bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ausgeschlossen sein dürfte.

Zieht man lediglich die zweite Silberbestimmung in Betracht, so stimmt diese noch am besten zu einer Carbonsäure von Formel b.

Aus Mangel an Material musste auf weitere Untersuchungen verzichtet werden.

Nachdem die bisherigen Versuche wenig befriedigende Resultate ergeben hatten, wurden die Acetylderivate der beschriebenen Condensationsprodukte hergestellt.

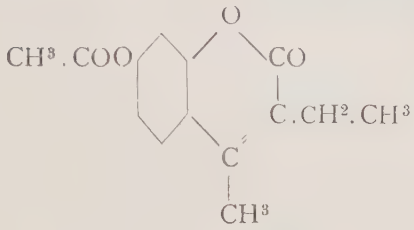
G.

Acetylderivate.

Die Acetylierung wurde in der Weise ausgeführt, dass das betreffende Umbelliferon mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat ca. zehn Minuten erhitzt wurde. Durch Eingiessen in Wasser wurde die Acetylverbindung abgeschieden und aus Eisessig unter Zusatz von Wasser bis zur Trübung umkrystallisiert.

1.

α-Äthyl-β-methylumbelliferonacetat.



krystallisiert in schneeweissen Blättchen.

Schmelzpunkt 108°.

In kaltem Alkohol und Äther ist das Acetat schwer löslich, geht beim Erwärmen jedoch leicht in Lösung.

In Chloroform, Benzol und Aceton löst sich der Körper leicht bei gewöhnlicher Temperatur.

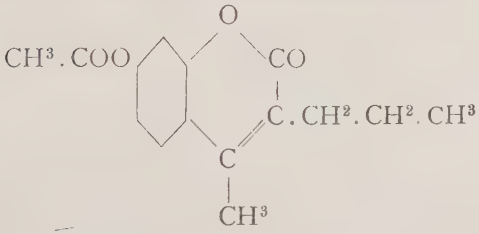
Analyse:

Substanz: 0,1947 gr
CO^2: 0,4882 gr
H^2O: 0,1006 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 68,29%	68,37%
H . 5,69%	5,74%

2.

α-Propyl-β-methylumbelliferonacetat.



feine weisse Kryställchen.

Schmelzpunkt 117°.

Die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton sind dieselben wie bei dem α-Äthyl-β-methylumbelliferonacetat.

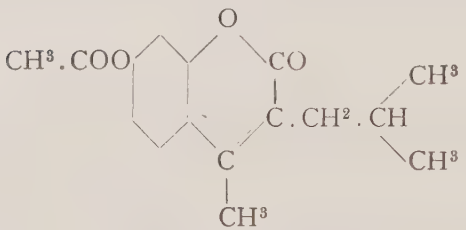
Analyse:

Substanz: 0,1356 gr
CO^2: 0,3444 gr
H^2O: 0,0758 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 69,23 %	69,27 %
H . 6,15 %	6,15 %

3.

α-Isobutyl-β-methylumbelliferonacetat.



krystallisiert in feinen weissen Kryställchen.

Schmelzpunkt 106°.

Dieses, sowie das folgende Acetat, zeigen den vorher erwähnten Lösungsmitteln gegenüber dasselbe Verhalten wie das α-Äthyl-β-methylumbelliferonacetat.

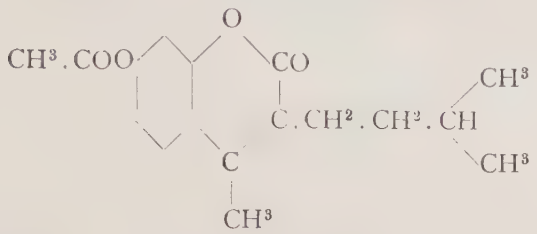
Analyse:

Substanz: 0,1251 gr
CO^2: 0,3212 gr
H^2O: 0,0743 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 70,07 %	70,01 %
H . 6,57 %	6,60 %

4.

α-Isoamyl-β-methylumbelliferonacetat.



krystallisiert in feinen, weissen Nädelchen.

Schmelzpunkt 101°.

Analyse:

Substanz: 0,1181 gr

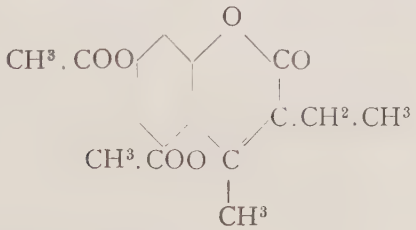
CO^2: 0,3068 gr

H^2O: 0,0744 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 70,84%	70,85%
H . 6,94%	7,00%

5.

α-Äthyl-β-methyl-6-acet-umbelliferonacetat.



krystallisiert in feinen, weissen Nadeln.

Schmelzpunkt 123°.

Das Acetat ist ebenso wie die beiden folgenden leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. In Chloroform und Aceton sind sie bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich, in Benzol beim Erwärmen.

Analyse:

Substanz: 0,2784 gr

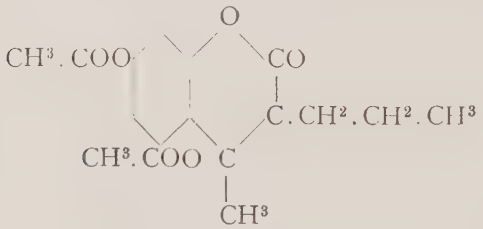
CO^2: 0,6439 gr

H^2O: 0,1330 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 63,16%	63,08%
H . 5,26%	5,31%

6.

α-Propyl-β-methyl-6-acet-umbelliferonacetat.



krystallisiert in weissen Nädelchen, die bei 116° schmelzen.

Analyse:

Substanz: 0,2001 gr

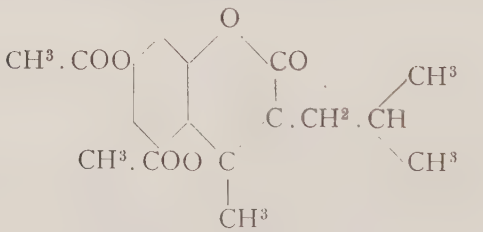
CO^2: 0,4702 gr

H^2O: 0,1026 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 64,15%	64,09%
H . 5,66%	5,69%

7.

α-Isobutyl-β-methyl-6-acet-umbelliferonacetat.



krystallisiert in feinen, weissen Nädelchen.

Schmelzpunkt 134°.

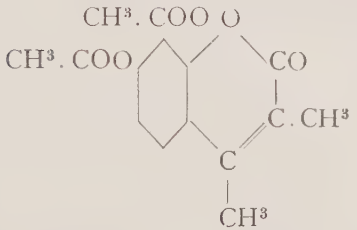
Analyse:

Substanz: 0,1999 gr
CO^2: 0,4773 gr
H^2O: 0,1092 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 65,06%	65,12%
H . 6,02%	6,07%

8.

α-β-Dimethyldaphnetindiacetat.



weisse Krystalle, die bei 200° schmelzen.

Dieses und das folgende Daphnetinacetat sind in Alkohol schwer löslich, in kaltem Äther nicht, in warmem nur wenig löslich. Von Chloroform werden sie in der Kälte leicht, von Benzol und Aceton erst in der Wärme gelöst.

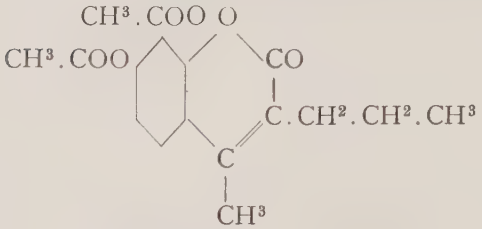
Analyse:

Substanz: 0,4036 gr
CO^2: 0,9181 gr
H^2O: 0,1776 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 62,07%	62,04%
H . 4,83%	4,88%

9.

α-Propyl-β-methyldaphnetindiacetat.



weisse, feine Nadeln, die bei 157° schmelzen.

Analyse:

Substanz: 0,2197 gr
CO^2: 0,5173 gr
H^2O: 0,1135 gr

Berechnet:	Gefunden:
C . 64,15%	64,22%
H . 5,66%	5,74%

Die sämtlichen 9 Acetate sind in Alkalien unlöslich.

Molekulargewichtsbestimmungen

nach Beckmann mittels Gefrierpunktserniedrigung von Benzol:

1.

α-Äthyl-β-methyl-6-acetumbelliferonacetat.

Lösungsmittel: 15,4 gr
Substanz: 0,1782 gr. $\Delta = 2{,}05^0$.

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht M = 298
theoretisch M = 304.

2.

α-Isobutyl-β-methyl-6acet-umbelliferonacetat.

Lösungsmittel: 15,8 gr
Substanz: 0,1240 gr. $\Delta = 1{,}27^0$

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht M = 326
theoretisch M = 332.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 7

Theoretischer Teil 10

A. Condensation von Resorcin mit substituierten Acetessigestern . . . 10
B. Condensation von Phloroglucin mit substituierten Acetessigestern . 13
C. Condensation von Pyrogallol mit substituierten Acetessigestern . . 14
D. Condensation von Resorcin mit Diäthylacetessigester 15
E. Versuche den Laktonring zu öffnen 16
F. Oxydation mit Kaliumpermanganat 17
G. Acetylderivate der Condensationsprodukte 18

Experimenteller Teil 21

A. 1. α-Äthyl-β-methylumbelliferon 21
2. α-Propyl-β-methylumbelliferon 23
3. α-Isopropyl-β-methylumbelliferon 24
4. α-Isobutyl-β-methylumbelliferon 25
5. α-Isoamyl-β-methylumbelliferon 25
6. α-Benzyl-β-methylumbelliferon 26

B. 1. α-Äthyl-β-methyl-6-oxy-umbelliferon 27
2. α-Propyl-β-methyl-6-oxy-umbelliferon 28
3. α-Isobutyl-β-methyl-6-oxy-umbelliferon 28

C. 1. α-β-Dimethyldaphnetin 29
2. α-Propyl-β-methyldaphnetin 30

D. Condensation von Resorcin mit Diäthylacetessigester 31

E. α-Äthyl-β-methyl-umbelliferonmethyläther 31

F. Oxydation des α-Äthyl-β-methylumbelliferons mit Kaliumpermanganat 32

G 1. α-Äthyl-β-methylumbelliferonacetat 35
2 α-Propyl-β-methylumbelliferonacetat 35

3. α-Isobutyl-β-methylumbelliferonacetat 36
4 α-Isoamyl-β-methylumbelliferonacetat 37
5. α-Äthyl-β-methyl-6-acet-umbelliferonacetat 37
6. α-Propyl-β-methyl-6-acet-umbelliferonacetat 38
7. α-Isobutyl-β-methyl-6-acet-umbelliferonacetat 38
8. α-β-Dimethyldaphnetindiacetat 39
9. α-Propyl-β-methyldaphnetindiacetat 40
Molekulargewichtsbestimmungen 40